

## ⑫ 特 許 公 報 (B 2)

平5-51339

⑤ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

②④公告 平成5年(1993)8月2日

B 01 J 13/18  
B 01 F 17/52  
B 41 M 5/165

6345-4G

8317-4G B 01 J 13/02  
8305-2H B 41 M 5/12

C  
1 1 2  
発明の数 1 (全6頁)

④発明の名称 マイクロカプセルの製造方法

②特 願 昭59-70959

⑤公 開 昭60-216838

②出 願 昭59(1984)4月11日

④昭60(1985)10月30日

⑦発 明 者 浅 野 真 神奈川県横浜市旭区若葉台4丁目19番306号  
⑦発 明 者 長 谷 川 清 春 神奈川県鎌倉市台4-5-45  
⑦発 明 者 田 村 幸 雄 宮城県柴田郡柴田町船岡中央1丁目5-10-5  
⑦発 明 者 大 野 美 広 宮城県白石市大平中の目字穴田前63  
⑦出 願 人 三井東圧化学株式会社 東京都千代田区霞が関3丁目2番5号  
審 査 官 松 田 悠 子

1

2

## ⑦特許請求の範囲

1 アニオン性水溶性高分子を含む酸性条件下の水性媒体中で、尿素ホルムアルデヒド樹脂膜で疎水性物質を被覆するマイクロカプセルの製造方法において、前記アニオン性水溶性物質として、(A) 5 アクリル酸および/またはメタクリル酸、(B)アクリロニトリルおよび/またはメタアクリロニトリル、ならびに(C)アクリルアミドアルキルスルホン酸またはスルホアルキルアクリレート1種以上少なくとも三種以上のモノマーの共重合体を用いることを特徴とするマイクロカプセルの製造方法。

## 発明の詳細な説明

本発明は、マイクロカプセルの製造法に関する。更に詳細には、In-Situ重合法で得られる尿 15 素ホルムアルデヒド膜によるマイクロカプセルの製造方法に関する。

疎水性物質(油状物質および固体)のマイクロカプセル化法に関しては、既に数多くの技術が提案され、それらのなかでとくにコンプレックスマ 20 アセルベーション法(相分離法)が主として感圧複写紙用に多量に使用されている。

しかしながら、ゼラチンとアニオン性高分子電解質を用いるコンプレックスコアセルベーション法によるマイクロカプセルについては、(1)原理上 25

20%以上の高固型分濃度のマイクロカプセル液を得ることが難しい、(2)カプセルの耐水性が悪い、(3)カプセル膜材が天然物であるため、品質面および価格面で変動が大きいなどの問題点を有しており、感圧複写紙の品質向上のために、マイクロカプセルの品質向上が強く求められていたものである。

このような問題点に対し、各種のモノマー、オリゴマーを用いて樹脂を形成させてカプセル壁を形成させる化学的方法により、マイクロカプセル化する方法が提案されている。これらの方法は大きく、芯物質と連続層の双方から反応がおこなわれる界面重縮合法と芯物質または連続層の片方のみから反応が行なわれるIn situ重合法とに別け 15 られる。

本発明は、In-Situ重合法による尿素ホルムアルデヒド樹脂で疎水性物質を被覆するマイクロカプセル化方法に属するものである。マイクロカプセルの壁膜として、尿素ホルムアルデヒド樹脂を用いる方法には、特開昭51-9079号、同53-84882号、同53-84883号、同54-53679号、同54-85185号、同55-47139号、等にIn-Situ重合法による疎水性物質のマイクロカプセル化法が提案 20 されている。

このようなIn-Situ重合法による尿素-ホルム

アルデヒド樹脂膜マイクロカプセルの製造法では、適当なアニオン性水溶性高分子、例えば、エチレン無水マレイン酸共重合体、スチレン無水マレイン酸共重合体、アニオン変性ポリビニルアルコールなどの水溶液中、酸性条件下で尿素とホルムアルデヒドとの重縮合、または尿素-ホルムアルデヒド初期縮合物の重縮合による不溶性尿素ホルムアルデヒド樹脂膜を微小な疎水性物質の表面に形成させるものである。しかしながら、このような方法においても種々の問題点が残されていた。すなわち、特開昭51-9079号には、ポリエチレン無水マレイン酸、ポリアクリル酸ポリメチルビニル、エーテル無水マレイン酸共重合体をアニオン性水溶性高分子として用いた尿素とホルムアルデヒドとの縮合による疎水性物質のマイクロカプセル化法が開示されているが、これらの高分子の水への溶解には高温長時間を要し、かつ製造されたカプセルスラリーの粘度が極めて高いという欠点を有する。また、特開昭53-84883号には上記の水溶性高分子の存在下に、ジメチロール尿素、メチル化ジメチロール尿素等の尿素ホルムアルデヒド初期縮合物の縮合によるマイクロカプセルの製造方法が開示されているが、その欠点は特開昭51-9079号の場合と何らかわらない。

また、特開昭54-53679号には、スチレン無水マレイン酸共重合体の存在下尿素ホルムアルデヒド樹脂膜のマイクロカプセルの製造方法が提案されているが、このようなスチレン・無水マレイン酸を使用した場合は、pH 4以下の低pHでマイクロカプセルが析出してしまうため、カプセルの製造条件が苛酷にならざるを得ないこと、および、このような重合体の水への溶解には、アルカリを加えながら高温長時間を要するなどの欠点を有している。

また、特開昭56-51238号にはメラミン-ホルムアルデヒド樹脂膜の製造時にスチレンスルホン酸系ポリマーを用いることが開示されているが、この方法を尿素-ホルムアルデヒド樹脂膜マイクロカプセルに適用した場合には、緻密なカプセル壁が得がたく、わずかな条件変動で系全体が凝集またはゲル化する傾向を有するので、作業性のよい安定なカプセル製造方法とはなりえなかつた。さらに、特開昭58-14942号には、アニオン性水溶性高分子の存在下にメラミン-アルデヒドまた

は尿素-アルデヒド重縮合物を壁膜とするマイクロカプセルの製造方法において、少なくとも(A)アクリル酸と(B)アクリル酸ヒドロキシアルキルまたはメタクリル酸ヒドロキシアルキルと(C)スチレンスルホン酸とを含む3種以上のモノマーからなる共重合体アニオン性高分子を用いる方法が開示されているが、共重合体水溶性高分子の製造法がまったく記載されておらず、本発明者らの追試によれば、このような共重合体は重合時にゲル化または、共重合性が悪く、未反応モノマーの残存のため、実際の使用に供することが出来ないものが多数含まれ、決して充分なものではなかつた。

本発明者らは、上記のような問題点をふまえ高固形分、低粘度かつ緻密なマイクロカプセル壁を有し、品質にすぐれた、In-Situ重合法による尿素-ホルムアルデヒド樹脂膜マイクロカプセルの製造方法について検討した結果、アニオン性水溶性高分子物質を含む、酸性条件下の水性媒体中で実質的に尿素・ホルムアルデヒド重縮合物を壁膜とするマイクロカプセルの製造方法において、前記アニオン性水溶性高分子物質として少なくとも(A)アクリル酸および/またはメタクリル酸、(B)アクリルニトリルおよび/またはメタアクリロニトリル、ならびに(C)アクリルアミドアルキルスルホン酸またはスルホアルキルアクリレートから選ばれる一種以上の少なくとも三種のアクリル性モノマーを共重合させて得た共重合体またはその塩を用いることにより緻密な壁膜を有し、高固型分かつ低粘度のマイクロカプセルが得られることを見出し本発明に到達した。すなわち、本発明は(A)アクリル酸および/またはメタクリル酸、(B)アクリルニトリルおよび/またはメタアクリロニトリル、ならびに(C)アクリルアミドアルキルスルホン酸またはスルホアルキルアクリレートから選ばれる一種以上のアクリル性モノマーの共重合体またはその塩の存在下に、尿素とホルムアルデヒド、または水溶性尿素ホルムアルデヒド初期縮合物を加え、酸性pH領域で疎水性物質の囲りに、不溶性尿素樹脂膜を形成させてマイクロカプセルを製造する方法である。

本発明の方法で用いられるアニオン性水溶性高分子は前述のように少なくとも三種のモノマーの共重合体またはその塩よりなるものであり、好ましいモノマー組成としては、アクリル酸20-

70mol%、アクリロニトリル20-60mol%、スルホアルキルアクリルアミドまたはスルホアルキルアクリレートから選ばれる1種以上2-30mol%を有するものであり、第4成分以降として必要に応じてアクリル酸またはメタクリル酸の低級アルキルエステル、アクリルアミド、N-置換アクリルアミド、イタコン酸ヒドロキシアルキルアクリレート、ヒドロキシアルキルメタアクリレートなどを15mol%迄用いてもよい。

本発明の共重合体水溶液は酸型でもよく、一部またはすべてを塩の形で用いてもよく、塩型として扱う場合にはナトリウム、カリウム、リチウムなどのアルカリ金属塩、アンモニウム塩、低級アミン塩が好ましい。

スルホアルキルアクリルアミド、スルホアルキルアクリレート、アクリル酸などの酸型モノマーは共重合に際しては酸型でも一部またはすべても塩型として共重合させてもよい。

本発明に用いることのできるスルホアルキルアクリルアミドとしては、アクリルアミドエタンスルホン酸、アクリルアミドプロパンスルホン酸、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、スルホアルキルアクリレートとしてはアクリル酸のスルホメチルエステル、スルホエチルエステル、スルホプロピルエステル、スルホブチル

エステルなどが例示される。

本発明で用いられる好ましい共重合体水溶性高分子は、原料モノマーの入手の容易さ、共重合の容易さおよびマイクロカプセル化の適応性を考慮して、アクリル酸20-60mol%、アクリロニトリル20-60mol%、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸2-30mol%のモノマー組成を有し、ラジカル重合、より好ましくは水溶液中でのラジカル重合法により得られるものである。

一般的には20wt%、pH4.0、25℃の水溶液でB型粘度計による測定値が5-100000cpsのものが好適で、より好ましくは10-3000cpsのものが用いられる。

このような条件下での粘度値が3cps以下では乳化力および乳化安定性がやや不足するので、粒径管理に困難さが伴ない、また100000cps以上では得られたマイクロカプセルスラリーの粘度が上昇するので、高固型分マイクロカプセルの製造取扱

いには困難さが伴なう。

本発明の方法に用いる伴重合体水溶性高分子の水溶液はpH2-14のいかなるpH範囲においても白濁、析出することなく、またマレイン酸共重合体の水溶液と異なり、溶液粘度のpH依存性が小さいため、pHを上昇させた場合に該水溶液およびそれを用いて得たマイクロカプセルスラリーの著しい粘度変化(上昇)がないため、取扱いが容易である。

また本発明の方法で得たマイクロカプセルの好適な用途である感圧記録紙では、一般に中性または弱アルカリ性での支持体への塗工が行なわれるため、pHの上昇による粘度上昇傾向が少ないことは、塗工作业上からも極めて好都合である。

更に、用途によつては、マイクロカプセル壁膜形成に使用されなかつたホルムアルデヒドを化学的に除去する必要がある、そのために各種の方法が提案されているが、このような目的に於いてもカプセルスラリーのpH-粘度依存性が小さいことは、種々の方法の適用を容易とするため好都合である。

本発明のマイクロカプセルの製造方法において、芯物質を被覆する壁膜となる尿素ホルムアルデヒド縮合物を形成するために用いられる出発材料としては、尿素とホルムアルデヒド、水溶性尿素ホルムアルデヒド初期縮合物(例えば、メチロール尿素、メチル化メチロール尿素あるいはそれらの水溶性低次縮合物など)が用いられる。またフェノール類、メラミン、ベンゾグアナミン、スルファミン酸、各種アミン類、第4級アンモニウムなどで変性された尿素ホルムアルデヒド初期縮合物も用いられる。

またマイクロカプセルの壁膜の緻密性および剛度を制御するために、各種の芳香族多価ヒドロキシ化合物またはその誘導体を、尿素または尿素ホルムアルデヒド初期縮合物100部あたり、1-30部用いてもよい、このような化合物の例としては、レゾルシン、オルシン、メタメトキシフェノール、ピロガロールなどが挙げられるが、入手の容易さからレゾルシンが好ましい化合物である。

このような芳香族多価ヒドロキシ化合物は一般的には、芯物質の分散乳化に先だち、尿素または尿素ホルムアルデヒド初期縮合物と共に、アニオン性高分子水溶液に混合溶解して使用される。

水溶性高分子の使用量はマイクロカプセル製造系の0.5-10wt%であり、用いる水溶性高分子の種類、用いるマイクロカプセル壁膜形成物質、またカプセル化される芯物質の種類またはマイクロカプセルの製造条件等によつて異なるが、一般的には、マイクロカプセル製造系の1-5wt%使用するのが一般的である。本発明の水溶性高分子に加えて、他のアニオン性高分子、例えば、エチレン無水マレイン酸共重合体、メチルビニルエーテル無水マレイン酸共重合体、ポリアクリル酸、酢

ビ無水マレイン酸共重合体、スチレン無水マレイン酸共重合体、スチレンスルホン酸重合体または共重合体、アニオン変性ポリビニルアルコール、アラビアゴム、アニオン性セルロース誘導体などを適量併用することも可能である。

本発明の方法で用いられる尿素とアルデヒド、または尿素アルデヒド初期縮合物とカプセル化される芯物質との比率は、重量比で、一般的には1:2-1:20の範囲であるが、芯物質となる材料または用いられるマイクロカプセルの用途によつて異なる。

本発明の方法で用いられるマイクロカプセル芯物質は水と混和しない液体または固体であつて実質的に水に対して不活性な物質である。好ましい芯材料としては、疎水性の液体があげられ、具体的な例としては、部分水素化ターフェニル、塩素化パラフィン、ジアルキルアルカン、アルキルナフタレン、ジベンジルベンゼン誘導体、パラフィン、シクロパラフィン各種のエステル類、例えばフタル酸、アジピン酸、クエン酸、ミリスチン酸、トリメリット酸、セバシン酸、ステアリン酸、安息香酸のエステル、水不溶性の有機酸、例えば、ミリスチン酸、パルミチン酸、ラウリン酸、カプリン酸、ステアリン酸など、含窒素化合物、例えばニトロベンゼン、ジメチルアニリン、ジメチル-p-トールイジンなどがあげられる。また、水に不溶性物質を溶解した、疎水性液体または混融固体を芯物質として用いることもできる。さらに、マイクロカプセルの具体的な用途である感圧複写紙用にはフタリド誘導体、フルオラン誘導体、アザフタリド誘導体、アシルロイコフエノチアジン、ロイコトリアリールメタン誘導体、ロイコインドリルメタン誘導体、ロイコカルバゾリルメタン誘導体、スピロピラン誘導体などの色素前

駆体物質をアルキルナフタレン、ジアルキルアルカン、部分水素化ターフェニル、アルキル化ビフェニル等の疎水性高沸点溶剤に溶解したものが用いられる。

- 5 本発明のマイクロカプセルの一般的な製造方法は、前述のアニオン性水溶性高分子の存在下、酸性条件で芯物質のまわりに尿素・ホルムアルデヒド樹脂の緻密な壁膜を形成させる方法であつて、具体的な実施態様としては次の方法が例示される。

#### マイクロカプセルの製造方法例(A)

- (1) 本例の共重合体、尿素および好ましくは少量の多価フェノール誘導体を溶解させた酸性の均一水溶液を作成する工程、  
15 (2) 該水溶液中に芯物質を加え、乳化、分散せしめる工程、  
(3) ホルムアルデヒドを加え、加温して、尿素ホルムアルデヒド樹脂による緻密壁膜を、芯物質の表面に形成せしめる工程、  
20 (4) 必要に応じて残存するホルムアルデヒドを化学的にあるいは物理的に除去する工程、

#### マイクロカプセルの製造方法例(B)

- (1) 本例の共重合体、水溶性尿素ホルムアルデヒド初期縮合物および必要に応じて多価フェノール誘導体を溶解させた、酸性の均一水溶液を作成する工程、  
25 (2) 該水溶液中に芯物質を加え、乳化分散せしめる工程、  
(3) 加温して、尿素ホルムアルデヒド樹脂による緻密な壁膜を形成せしめる工程、  
30 (4) 必要に応じて、残存するホルムアルデヒドを除去する工程。

本発明に用いられるアニオン性水溶性高分子は、広いpHおよび温度範囲にわたつて芯物質に対し安定な乳化性を有するため、機械的せん断力を停止しても乳化粒子の凝集または液滴の合一化による粒子径の生長をきたすことなく、極めて良好な作業性を有する。また、乳化に際しては、高濃度でも低粘度でかつ、流動性の良い乳化液を与えるため、とくに疎水性液体の乳化に際しては短い時間でかつ粒度分布幅の狭いO-W型エマルジョンひいてはマイクロカプセルを提供する。芯物質の乳化分散はホモミキサー、ホモジナイザー、フロッジェットミキサー、インラインミル、ライ

ンミキサー、超音波ホモジナイザーなどを用いて、バッチワイズにあるいは連続に行なう。

マイクロカプセルの好ましい粒子径はマイクロカプセルの用途により異なるが、感圧複写紙用に用いる場合には平均粒子径2-6 $\mu$ 程度が一般的であり、粒子径が10 $\mu$ を越える粗大な粒子が多数存在することは、弱い圧力によるマイクロカプセルの破壊や紙面地汚れの原因となる。

尿素・ホルムアルデヒド樹脂膜によるマイクロカプセル壁形成反応は一般的には40-90°C、好ましくは50-80°C、pH2.5-4.5の範囲、好ましくは3.0-3.5の範囲で1時間以上反応させることにより実施する。尿素・ホルムアルデヒド樹脂の壁膜形成反応は、低いpH値、高い温度で促進されるが、過度に低いpH値を用いた場合には、重縮合反応が急速すぎて全体がゲル状となるおそれがあり、また、感圧紙用色素前駆体の疎水性溶液のマイクロカプセル化の場合には色素前駆体の酸性発色によりカプセルスラリーの著しい着色を招くため不都合である。4.5を超える高いpHでは尿素・ホルムアルデヒド樹脂膜の形成速度が著しく遅くなり、カプセル化所要時間が長くなってしまう。

また、尿素・ホルムアルデヒド樹脂壁膜の形成に酸のアンモニウム塩（例えば塩化アンモニウム）等の反応促進材を用いることも何等差し支えなく、場合によっては、カプセル化所要時間の短縮、残存ホルムアルデヒド臭の低減等に効果を有する。

マイクロカプセルの形成後、残存しているフリーホルムアルデヒドを除去、減少させることが衛生上必要とされる場合には、エチレン尿素、糖類、アンモニア、アミン、ホルムアニリド、ヒドロキシアミン塩（塩酸塩、硫酸塩、リン酸塩）、メラミン、活性メチレン基を有する化合物、ヒドロキシアシルアミン、アクリルアミド、アクリルアミド系重合体などの添加と、適当な反応条件下でホルムアルデヒドを無害な形に変化させることにより、残存ホルムアルデヒドを実質的に除去することができる。

本発明の方法によるマイクロカプセルスラリーは前述のように、広いpH範囲で凝集傾向がなく、かつ安定した低い粘度値を示すので、各種のホルムアルデヒド除去条件に容易に対応できるとともに、特に感圧複写紙に用いた場合バインダー、ス

テイルトの材料と混合されて得られる中性ないし弱アルカリ性の条件下でも増粘することがないので、高濃度、低粘度塗料によるコーティング作業性も極めて良好である。

以下、本発明を実施例により詳述する。

#### 実施例 1

アクリル酸55mol%、アクリロニトリル40mol%、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸5mol%のモノマー組成を有し、水系でラジカル重合させて得られるアニオン性水溶性高分子(A) (20wt%水溶液、粘度300cps) 50部、尿素10部、レゾルシン1部、水250部をよく混合し、20%NaOH水溶液を用いてpHを3.3にする。ついで、芯物質としてクリスタルバイオレットラクトン3wt%およびベンゾイルロイコメチレンブルー0.8wt%を溶解したフェニルキシリルエタン（日本石油化学「ハイゾールSAS-296」）200部を加え、ホモミキサー（9000rpm）を用いて乳化し、3分後平均粒子径4.0 $\mu$ のO/W型の安定なエマルジョンを得た。該系に25部のホルマリン（37%ホルムアルデヒド水溶液）を加える。攪拌しながら系を60°Cに加熱し、次いで攪拌を続けながら、この温度に4時間保持して、芯物質の回りに尿素・ホルムアルデヒド樹脂による緻密な壁膜を有するマイクロカプセル化を終えた。冷却して攪拌下に28%アンモニア水を徐々に加え、pHを8.5にすることにより、系のホルムアルデヒド臭は消失した。本例のマイクロカプセルは、43wt%固型分、85cpsの低い粘度を有している。本例のマイクロカプセルスラリーは、縮合時のpH（3.3）と、ホルムアルデヒド除去後のpH（8.5）の間で粘度変化がほとんど認められなかった。本例のマイクロカプセルは感圧複写紙用に有用である。

#### 実施例 2

アクリル酸40mol%、メタクリル酸20mol%、アクリロニトリル25mol%および、スルホプロピルアクリレート15mol%のモノマー組成を有するラジカル共重合体の20wt%水溶液（pH2.8粘度130cps）25部、レゾルシン0.5部および水84.4部を混合し均一に溶解させたのち、47.5%の不揮発分を有するメチル化メチロール尿素水溶液21.05部（三井東圧化学製T-105）を混合して溶液を形成させる。該溶液のpHは3.5であつた。実施例1と同じ芯物質100部を加え、ホモミキサーで乳

11

化して平均粒子径 $3.4\mu$ の安定なO/W型エマルジョンを得た。攪拌下にこの溶液を $55^{\circ}\text{C}$ 迄加温して該温度に10時間維持して、尿素ホルムアルデヒド樹脂壁膜によるマイクロカプセル化を終えた。本例とマイクロカプセルスラリーは、50wt%の固型分を有し、250cps( $25^{\circ}\text{C}$ )の粘度を示した。

### 実施例 3

アクリル酸45mol%、アクリロニトリル40mol%、2-アクリルアミド-2-メチルプロパンスルホン酸、10mol%、ヒドロキシエチルアクリレート5mol%のモノマー組成を有するラジカル共重合体の20%水溶液(pH2.4、700cps $\sim$  $25^{\circ}\text{C}$ ) 50部に水105.2部、レゾルシン2.0部および50%の不揮発分を有するメチロール化尿素水溶液(三井東圧化学製「T-LG」) 60部を混合溶解してpH3.3の均一水溶液を作成した。このなかに芯物質として3-ジエチルアミン-6-メチル-7-アニリノフルオラン4.5wt%および、クリルタルバイオレットラクトン0.5部を溶解したイソプロピルジフェニル200部を加え、ワーリングブレンダーで乳化して平均粒子径 $4.5\mu$ のO/W型の安定なエマルジョンを得た。攪拌下に系を $55^{\circ}\text{C}$ に加温して5時間保持してマイクロカプセル化を終えた。

本例のマイクロカプセルは58wt%の固形分および320cps( $25^{\circ}\text{C}$ )の粘度を有していた。

### 比較例

エチレン無水マレイン酸共重合体(モンサント製「EMA-31」)の白色粉体2部を水180部に懸濁させて、攪拌下に、 $95^{\circ}\text{C}$ 迄加熱したところ、1

12

時間後に完全に溶解し、粘稠なエチレン無水マレイン酸の共重合体の加水分解物の10%水溶液を得た。

5 該10%水溶液100部、尿素10部、レゾルシン1部および水200部を加え、20%NaOH水溶液を用いてpHを3.5に調節し、次いで実施例1で用いたものと同じ芯物質200部を用いて、ホモキサー(9000rpm)を用いて、平均粒子径 $4.0\mu$ のO/W型の安定なエマルジョンを得た。

10 乳化に要する時間は、7分間と、実施例1より2倍以上の時間を要した。該系にホルマリン(37%ホルムアルデヒド水溶液)を加える。攪拌しながら系を $60^{\circ}\text{C}$ に加熱しつつ攪拌を続けながら、この温度に4時間保持して芯物質の囲りに、尿素ホルムアルデヒド樹脂による緻密な壁膜を有するマイクロカプセル化を終えた。冷却して、攪拌下に28%アンモニア水を徐々に加え、pHを8.5にすることにより系のホルムアルデヒド臭は消失した。

20 本例のマイクロカプセル実施例1と同様43wt%の固型分であるが230cpsの粘度を示した。本例のマイクロカプセルスラリーはアンモニア水によるホルムアルデヒド除去工程で増粘傾向を示した。

25 本例のマイクロカプセルスラリーは、感圧複写紙用に有用であるが、EMAの溶解に長い時間とエネルギーを要する点および水性塗工の一般的条件である弱アルカリ性にするることによる増粘化の点で実施例1のマイクロカプセルに比して劣る。